

PCT/JP2004/005786

05.08.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D: 26 AUG 2004

WIPO PCT

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-118073  
[ST. 10/C]: [JP2003-118073]

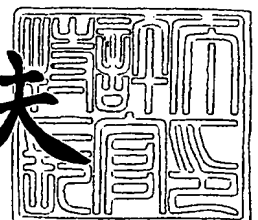
出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3023503

【書類名】 特許願

【整理番号】 SSK00002

【提出日】 平成15年 4月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/04

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 独立行政法人産業技術総合  
    研究所九州センター内

    【氏名】 谷 英治

【発明者】

    【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 独立行政法人産業技術総合  
    研究所九州センター内

    【氏名】 木村 邦夫

【特許出願人】

    【識別番号】 301021533

    【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

    【代表者】 吉川 弘之

【代理人】

    【識別番号】 100103621

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 林 靖

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターとその製造方法及び浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターであって、前記スポンジ状多孔質構造が、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下で 100℃～800℃で焼成することにより構成されたことを特徴とする可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 2】 前記スポンジ状多孔質構造を構成するスポンジ状骨格の架橋太さが 1mm 以下、且つシリコンと炭化ケイ素の組成のモル比 (Si/SiC) が 0.1～4であることを特徴とする請求項 1 記載の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルター。

【請求項 3】 両端に流体導入口と流体出口が設けられるとともに外部には可視光及び／または紫外線を透過できる透光域が設けられた容器と、前記容器の内部に收容された光触媒フィルターとを備え、前記透光域から受光した可視光及び／または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、前記光触媒フィルターが、請求項 1 または 2 に記載された可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターを平板状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置。

【請求項 4】 流体導入口と流体出口とが両端に設けられた容器と、前記容器の内部に收容され内部に円筒状空隙が設けられたリング状光触媒フィルターと、前記リング状光触媒フィルターの円筒状空隙内に設けられ可視光及び／または紫外線を照射できる光源を備え、前記光源から照射された可視光及び／または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、

前記光触媒フィルターが、請求項 1 または 2 に記載された可視光応答型 3 次元

微細セル構造光触媒フィルターをリング状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置。

【請求項5】 シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において100℃～800℃で焼成することを特徴とする可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項6】 前記スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、糸または紙類の原型構造体に樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸した後、900℃～1300℃で炭素化して1300℃以上で反応焼結させ、1300℃～1800℃でこれにシリコンを溶融含浸させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成されたことを特徴とする請求項5に記載の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項7】 前記原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さを1mm以下とし、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比(Si/SiC)を0.1～4にする量のシリコンを含浸させて、前記原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成することを特徴とする請求項6に記載の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

【請求項8】 前記シリコンが、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タングステンから選ばれた少なくとも1種を含むシリコン合金、またはそれらとシリコン粉末の混合物であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線のほかに可視光でも高効率の光触媒作用が得られる可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターと、その製造方法、及びNO<sub>x</sub>等の有害物を含む汚染空気の浄化や汚染水の清浄化等を高効率に行うことができる浄化

装置に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

酸化チタンは太陽や蛍光灯などの光、とくに紫外線による光触媒作用でその表面に強力な酸化力が生まれ、接触している有機化合物や細菌などの有害物質を除去することができることはよく知られている（例えば特許文献1参照）。しかし、酸化チタンは粉末状であるため、そのままの状態で使用すると気体や流体中に拡散してしまうから、粉末を固定化して使用する必要がある。この粉末を固定化する方法をどのような方法にするかによって、有害物質と酸化チタンが接触する確率が大きく支配され、さらにこのとき光が酸化チタンに届かなければ光触媒作用は得られない。そして酸化チタンを固定化する対象としては、従来、特許文献1にも記載されているような各種形状の基板、あるいは、膜状体、ガラスビーズ、シリカゲル、ステンレスウール等、様々のものが提案されている。

#### 【0003】

本発明者の一人も、微細中空ガラス球状体に酸化チタンを被覆した浄化装置を提案した（特許文献2参照）。図示はしないが、この浄化装置は光源と外套管との間の空隙に多数の酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を充填したものであり、簡単な操作で、しかも二次公害のおそれなしに、汚染流体を浄化しうるものであった。しかし、このような微細中空ガラス球状体では紫外線が酸化チタンに届きにくく、さらに光触媒作用の向上が望まれるものであった。

#### 【0004】

ところで、浄化作用を向上させるためには流体と接する確率が高いフィルターが好適で、セラミックハニカムや3次元セラミックフィルター、中でも3次元セラミックフィルターが最も流体と接触する確率が高い。例えば、従来ブリジストン株式会社から販売されている鋳鉄用セラミックフォームフィルターもその1つである。これは、スポンジを炭化ケイ素粉末スラリーに含浸後、余剰スラリーの除去を行った後、乾燥、焼成して多孔質炭化ケイ素構造体として作成したものである。その物性値は、公称では、気孔率は約85%、かさ密度約0.42 g/cm<sup>3</sup>となっている。

## 【0005】

しかしながらこの鑄鉄用セラミックフォームフィルターは、炭化ケイ素の粉末を焼結法で作製するため、スポンジ状骨格の架橋部分ではスラリーをある程度肉厚にしないと強度的に弱くなる。これを避けるため肉厚にすると、気孔率は約 85%と低くこの余剰スラリーがセルとなる部分の目を塞ぎ、スポンジ状骨格の架橋太さも太くなるものであった。また、セルの大きさが小さくなればなるほど余剰スラリーのため目が塞がれるものであった。

## 【0006】

そこで本発明者の他の一人は、本出願に先だって、まず光触媒とは関係がなく、ほとんど目が潰れることがないスポンジ状骨格の架橋部分が原料のものとはほぼ同じ程度に細い新たな 3 次元セラミックフィルターの開発を行った。すなわち、スポンジ等の多孔質構造体の有形骨格に、炭素源としての樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸後、真空あるいは不活性雰囲気下で、900℃～1300℃で炭素化後、真空、あるいは不活性雰囲気下の 1300℃以上の温度で反応焼結させ、熔融シリコンとの濡れ性のよい炭化ケイ素を生成させると同時に、体積減少反応に起因する気孔を生成させ、最終的には真空、或いは不活性化雰囲気下において、1300℃～1800℃の温度で、この多孔質構造体にシリコンを溶融合浸することにより炭化ケイ素系耐熱性超軽量多孔質材を製造するものである（特願 2001-238547、特願 2001-248484 参照）。

## 【0007】

## 【特許文献 1】

特許第 2883761 号公報

## 【特許文献 2】

特開 2001-179246 号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上説明したように、本発明者の一人が提案した特許文献 2 の浄化装置は、画期的ではあったが、光触媒の作用効果を最大限まで引き出したとまではいえないものであった。また、鑄鉄用セラミックフォームフィルターは、余剰スラリーが

残って、気孔率は約 85% で低い上にセルとなる部分の目を塞ぎ、スポンジ状骨格の架橋太さ（骨部分の太さの平均値）も太いため、内部には十分光が通らないものであった。そしてこの鑄鉄用セラミックフォームフィルターは、本来、光触媒を固定することを予定しておらず、光の透過はまったく考慮されていない。また、この鑄鉄用セラミックフォームフィルターに光触媒を固定化しても、蛍光灯のような可視光では光触媒作用を発揮しないものである。

#### 【0009】

また、光触媒の利用が拡大するにつれ、紫外線領域だけでなく、太陽光等の可視光で高効率に機能する可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターに対する期待が高まっている。太陽光等で汚染空気の浄化や汚染水の清浄化が高効率に行えれば、電力も要らず、飛躍的に光触媒の用途を拡大するものと期待される。

#### 【0010】

そこで本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターを提供することを目的とする。

#### 【0011】

また本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易で、可視光でも高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供することを目的とする。

#### 【0012】

そして、本発明は、光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターは、シリコンと炭化ケイ素とからなる気孔率 85% 以上のスポンジ状多孔質構造体の有形骨格に酸化チタンを含浸させ、100℃～800℃の酸化雰囲気中で焼成するものである。

## 【0014】

複雑な形状のものでも容易に製造可能にし、セルが均一で、気孔率85%以上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度も $0.3\text{ g/cm}^3$ 以下で透光性があり、しかも可視光でも作動させることができる。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

本発明の第1の発明は、表面に酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備えた可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであって、スポンジ状多孔質構造が、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後に酸化雰囲気下で $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより構成されたことを特徴とする可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターであり、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体であるため光触媒を固定するのが容易で、光触媒へ照射する光の管理が容易である。光透過率が高く、酸化チタンの付着率を上げることができる。シリコンと炭化ケイ素で形成され、フリーのシリコンが存在することにより、可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。また酸化雰囲気下において $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。ここで、 $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成する理由は、 $100^{\circ}\text{C}$ より低い温度で焼成したときは酸化チタンの定着が十分でなく、 $800^{\circ}\text{C}$ より高い温度で焼成したときは、酸化チタンがアナタース型からルチル型に変化し始めて効率が下がるためである。酸化チタンを含む溶液としては、アモルファス状またはアナタース型の酸化チタン微粉末を含むスラリーや酸化チタンのゾルがあり、また熱分解や化学分解後に酸化チタンを形成するチタンの塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物、有機化合物等、どのようなものでもよい。

## 【0016】

本発明の第2の発明は、第1の発明において、スポンジ状多孔質構造を構成するスポンジ状骨格の架橋太さが $1\text{ mm}$ 以下、且つシリコンと炭化ケイ素の組成のモル比( $\text{Si}/\text{SiC}$ )が $0.1\sim 4$ であることを特徴とする可視光応答型3次



元微細セル構造光触媒フィルターである。スポンジ状骨格の架橋太さは光の遮断に大きな影響をもち、大きく変化すると原型の多孔質構造体と形が変わるから予定する光触媒作用を奏さなくなる。しかし、スポンジ状骨格の架橋太さが1 mm以下で、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比が0.1～4の場合、原型となる多孔質構造体とスポンジ状多孔質構造体の両者のスポンジ状骨格の差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。これにより、複雑な形状の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターでも容易に製造でき、セルが均一で、気孔率85%以上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度0.3 g/cm<sup>3</sup>以下で透光性があり、可視光でも作動する可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターが実現できる。

#### 【0017】

本発明の第3の発明は、両端に流体導入口と流体出口が設けられるとともに外部には可視光及び／または紫外線を透過できる透光域が設けられた容器と、容器の内部に収容された光触媒フィルターとを備え、透光域から受光した可視光及び／または紫外線により光触媒フィルターが流体導入口から流入した流体を浄化して流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、光触媒フィルターが、第1または2の発明の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを平板状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置であり、透光域（外表面の一部となる透光窓とするのでも、外表面全体を透光域とするのでもよい）を設け、透光域に透明なガラスや樹脂製板が設けられるため、流体を流すことができるとともに太陽光等の可視光、あるいは紫外線、もしくは双方を透過することができる。5 mm～30 mm、できれば5 mm～20 mm厚さの平板状のフィルターユニットを利用するため、内部にまで光が届くとともに、整形と組み立てが容易であり、太陽等の可視光を使う場合、運転に費用がかからず、低コストで汚染物質を含むガスや液体に対して高効率の光触媒作用が得られる浄化装置を提供できる。

#### 【0018】

本発明の第4の発明は、流体導入口と流体出口とが両端に設けられた容器と、前記容器の内部に収容され内部に円筒状空隙が設けられたリング状光触媒フィル

ターと、前記リング状光触媒フィルターの円筒状空隙内に設けられ可視光及び／または紫外線を照射できる光源を備え、前記光源から照射された可視光及び／または紫外線により光触媒フィルターが前記流体導入口から流入した流体を浄化して前記流体出口から排出する可視光応答型の浄化装置であって、光触媒フィルターが、第1または2の発明の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターをリング状に形成したフィルターユニットで構成されたことを特徴とする浄化装置であり、汚染物質を含むガスや液体に対しては高効率の光触媒作用が得られる浄化装置とすることができる。なお、図示はしないが、流体導入口と流体出口とが両端に設けられた容器内にリング状のフィルターユニットを設置するから、組み立てが容易であり、リング状のフィルターユニット内部の円筒状空隙に直接または内管を介してブラックライトや殺菌灯、さらには蛍光灯を配置することにより、容易にこの浄化装置を提供できる。

#### 【0019】

本発明の第5の発明は、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において100℃～800℃で焼成することを特徴とする可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率85%以上のスポンジ状多孔質構造体であるため光触媒を固定するのが容易で、光触媒へ照射する光の管理が容易である。シリコンと炭化ケイ素で形成され、フリーのシリコンが存在することにより、可視光でも光触媒作用を効果的に発現させることができる。酸化雰囲気下において100℃～800℃で焼成した酸化チタンによって高効率の光触媒作用を発現でき、製造は容易である。ここで、100℃～800℃で焼成する理由は、100℃より低い温度で焼成したときは酸化チタンの定着が十分でなく、800℃より高い温度で焼成したときは、酸化チタンがアナターズ型からルチル型に変化し始めて効率が下がるためである。酸化チタンを含む溶液としては、アモルファス状あるいはアナターズ型の酸化チタン微粉末を含むスラリーや酸化チタンのゾルがあり、また熱分解や化学分解後に酸化チタンを形成するチタンの塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物、有機化合物等、どのようなものでもよい。

## 【0020】

本発明の第6の発明は、第5の発明において、スポンジ状多孔質構造体が、スポンジ状骨格を有する高分子化合物、糸または紙類の原型構造体に樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸した後、900℃～1300℃で炭素化して1300℃以上で反応焼結させ、1300℃～1800℃でこれにシリコンを溶融含浸させることにより形成されるスポンジ状骨格から構成されたことを特徴とする可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、炭化ケイ素系耐熱性軽量多孔質複合材を使った可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを容易に製造できる。まず、ポリウレタン等の高分子化合物製のスポンジ状の原型構造体にフェノール樹脂、フラン樹脂等の樹脂及びシリコン粉末を含んだスラリーを含浸後、余剰のスラリーを除去し、不活性雰囲気下において900℃～1300℃で炭素化する。これによって得られる炭素化複合体は、スポンジ状の原型構造体は熱分解してなくなり、樹脂が炭素化した炭素部分とシリコン粉末が混ざり合った構造体を得られ、これを1300℃以上の温度で反応焼結させ、溶融シリコンと濡れ性のよいポーラスな炭化ケイ素を生成し、1300℃～1800℃でこれにシリコンを溶融含浸させるため、スポンジ状の原型構造体の形とほぼ同一なスポンジ状多孔質構造体を得られ、酸化チタンを固定化したとき、スポンジ状多孔質構造体の内部の光触媒にまで確実に光を到達させ、光触媒作用を効果的に発現させるのが容易である。

## 【0021】

本発明の第7の発明は、第6の発明において、原型構造体のスポンジ状骨格の架橋太さを1mm以下とし、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比（Si/SiC）を0.1～4にする量のシリコンを含浸させて、原型構造体の形状を保ったスポンジ状多孔質構造体を形成することを特徴とする可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法である。スポンジ状骨格の架橋太さが1mm以下で、シリコンと炭化ケイ素の組成のモル比（Si/SiC）が0.1～4の場合、原型構造体とスポンジ状多孔質構造体のスポンジ状骨格の差がほとんどなく、スポンジ状骨格の形状を保持できる。これにより、複雑な形状の3次元微細セル構造光触媒フィルターでも容易に製造でき、セルが均一で、気孔率85%以

上、とくに90%以上が実現でき、かさ密度 $0.3\text{ g/cm}^3$ 以下で透光性があり、可視光でも作動する3次元微細セル構造光触媒フィルターを実現できる。

#### 【0022】

本発明の第8の発明は、第5～7のいずれかの発明において、シリコンが、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、タンゲステンから選ばれた少なくとも1種を含むシリコン合金、またはそれらとシリコン粉末の混合物であることを特徴とする可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターの製造方法であり、シリコンを溶融合浸させるとき容易に含浸でき、スポンジ状骨格を容易に形成できる。

#### 【0023】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0024】

##### (実施例1)

実施例1は、約 $10\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の板状の形態を有し、スポンジ状骨格の架橋太さ約 $0.2\text{ mm}$ 、セル数が約13個/ $25\text{ mm}$ のポリウレタン製のスポンジ状原型構造体に、炭素源としてのフェノール樹脂及びシリコン粉末を $\text{Si/C} = 0.8$ の組成でエタノールと混合したスラリーに浸し、過剰のスラリーを除去した後、アルゴン雰囲気下、 $1000^\circ\text{C}$ で1時間焼成して炭素化した。この炭素化したスポンジを真空中、 $1450^\circ\text{C}$ に昇温して、反応焼結させると共にシリコンを溶融合浸させることにより形成されたスポンジ状多孔質構造体について、酸化チタンを固定化したものである。(表1)は本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体と比較例試料のかさ密度、気孔率、酸化チタン付着重量、光透過率である。

#### 【0025】

【表 1】

	セル数 (個 /25mm)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	気孔率 (%)	酸化チタン付着重量 (g)	光透過率 (%)
実施例 1	13	0.14	94.8	0.0893	5.23
実施例 2	18	0.17	93.7	0.4484	0.34
比較例 1	6	0.55	83.0	0.1361	5.06
比較例 2	13	0.57	82.1	0.2293	0.17

こうして得た実施例 1 の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、炭化ケイ素 (SiC) とシリコン (Si) の比が約 1 : 1 の約 10 mm × 50 mm × 50 mm の板状であって、(表 1) に示すようにかさ密度 0.14 g/cm<sup>3</sup>、気孔率 94.8 % である。実施例 1 を得るに当っては、光触媒用酸化チタンコーティング剤、テイカ株式会社の商品名「TKC-303」の溶液に浸漬し、乾燥した後、大気中等の酸化雰囲気において昇温速度 10 °C/分 で 400 °C まで昇温し、1 時間保持した後、室温まで冷却した。

## 【0026】

実施例 1 の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、上述したように、約 10 mm × 50 mm × 50 mm の板状形態を有し、ポリウレタン製のスポンジ状原型構造体の形態とほぼ同一形態を保持しており、架橋太さもほぼ同一である。酸化チタンは 0.0893 g 付着した。

## 【0027】

続いて、厚さ約 10 mm の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体に 365 nm の波長の紫外線を照射したときの光透過率を測定した。(表 1) に示すように、365 nm の紫外線を照射したときの光透過率は 5.23 % であった。

## 【0028】

次いで、酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒効果の比較を行うため、この酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を密閉容器中に入れ、複数の波長の光を照射し、約 5 ppm の NO<sub>x</sub> ガスを含む空気を 500 ml/分で通過させて、NO<sub>x</sub> ガス濃度を測定し、次に測定濃度と同じ濃度の NO<sub>x</sub> ガスを調整して同様な実験を 5 回繰り返し流して NO<sub>x</sub> ガス濃度の測定を行った。NO<sub>x</sub> ガス濃度の低下が大きいものほど、酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒効果が大きいことを示す。(表 2) は NO<sub>x</sub> 分解に基づく酸化チタン被覆スポンジ状

多孔質構造体の光触媒作用の比較表である。

【0029】

【表2】

NO <sub>x</sub> ガス濃度 (ppm)								
No.	回数		0	1	2	3	4	5
1	実施例 1 (400℃)	殺菌灯(254nm)	4.98	3.83	2.88	2.10	1.41	0.91
2		ブラックライト(365nm)	5.02	3.06	1.72	0.89	0.34	0.00
3		蛍光灯	4.99	4.62	4.35	4.09	3.79	3.55
4	実施例 2 (400℃)	殺菌灯(254nm)	4.99	3.52	2.36	1.63	1.08	0.56
5		ブラックライト(365nm)	5.01	2.76	1.37	0.61	0.17	0.00
6		蛍光灯	5.00	4.10	3.43	2.79	2.21	1.82
7	実施例 3 (600℃)	殺菌灯(254nm)	4.95	4.47	4.04	3.62	3.20	2.79
8		ブラックライト(365nm)	4.97	3.85	2.91	2.13	1.51	0.99
9		蛍光灯	5.00	4.73	4.39	4.05	3.68	3.46
10	比較例 1 (400℃)	殺菌灯(254nm)	4.96	4.94	4.80	4.61	4.36	4.07
11		ブラックライト(365nm)	4.96	4.89	4.81	4.71	4.73	4.73
12		蛍光灯	5.03	4.90	4.96	4.96	4.96	4.96
13	比較例 2 (400℃)	殺菌灯(254nm)	4.99	4.79	4.56	4.34	4.08	3.86
14		ブラックライト(365nm)	4.99	4.70	4.40	4.27	3.93	3.68
15		蛍光灯	4.93	4.91	4.85	4.84	4.84	4.84

また、図1 (a) (b) は (表2) を図示したもので、図1 (a) は本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO<sub>x</sub>分解に基づく光触媒作用の第1説明図、図1 (b) は本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO<sub>x</sub>分解に基づく光触媒作用の第2説明図である。なお、(表1)、(表2) の中で、「実施例1」と記載しているのが実施例1の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体、「実施例2」と記載しているのが後述の実施例2の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体、「実施例3」と記載しているのが後述の実施例3の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を示している。測定点は、各実施例において最強波長254nmの紫外線(殺菌灯)、最強波長365nmの紫外線(ブラックライト)、蛍光灯をそれぞれ照射することで行っている。

【0030】

(表2) の測定No. 1～3に示すように、波長254nmの紫外線では、2回で2.88ppm、5回で0.91ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で1.72ppm、5回で0ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で3.55ppmになり、かなりの光触媒作用が確認できた。

【0031】

図1 (a) は (表2) の測定No. 1~6、No. 10~15における光触媒効果を示している。

### 【0032】

#### (実施例2)

実施例2は、約10mm×50mm×50mmの板状の形態を有し、スポンジ状骨格の架橋太さ約0.1mm、セル数が約18個/25mmのポリウレタン製のスポンジ状原型構造体に炭素源としてのフェノール樹脂及びシリコン粉末をSi/C=0.8の組成でエタノールと混合したスラリーに浸し、過剰のスラリーを除去した後、アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間焼成して炭素化した。この炭素化したスポンジを真空中、1450℃に昇温して、反応焼結させるとともにシリコンを溶融合浸させることにより形成されたスポンジ状多孔質構造体について、酸化チタンを固定化したものである。こうして得た実施例2の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は、炭化ケイ素 (SiC) とシリコン (Si) の比が約1:1の約10mm×50mm×50mmの板状であり、(表1)の実施例2に示すようにかさ密度0.17g/cm<sup>3</sup>、気孔率93.7%である。実施例2は、そのほかの点は実施例1と同様である。実施例2の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体は実施例1と同様、約10mm×50mm×50mmの板状形態を有し、ポリウレタン製のスポンジ状の原型構造体の形態とほぼ同一形態を保持しており、架橋太さもほぼ同一である。酸化チタンは0.4484g付着した。厚さ約10mmの酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体に365nmの紫外線を照射したときの光透過率は、(表1)に示すように0.34%であった。実施例1と比較してセル数が多いため、光透過率は下がるが、酸化チタンの付着量が多いため、光触媒効果は大きくなっているのが分かる。

### 【0033】

(表2)の測定No. 4~6によれば、波長254nmの紫外線では、2回で2.36ppm、5回で0.56ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で1.37ppm、5回で0ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で1.82ppmになり、蛍光灯でも高効率の光触媒作用が確認できる。これにより、3次元微細セル構造

光触媒フィルターを可視光応答型とすることができることが分かる。図1 (a) の測定点No. 4～6は、比較例としての測定点No. 10～15よりは確実にNO<sub>x</sub>ガス濃度が低下している。

#### 【0034】

##### (実施例3)

実施例3は、実施例2と同じスポンジ状多孔質構造体を酸化チタンを含む溶液に浸漬し、乾燥した試料を酸化雰囲気において昇温速度10℃/分で600℃まで昇温し、1時間保持した後、室温まで冷却したものである。(表2)の測定No. 7～9によれば、波長254nmの紫外線では、3回で3.62ppm、5回で2.79ppmになり、大きな光触媒効果が認められた。波長365nmの紫外線では、2回で2.91ppm、5回で0.99ppmとなり、顕著な光触媒効果が認められた。蛍光灯でも、5回で3.46ppmになり、蛍光灯でも光触媒作用が確認できた。図1 (b) の測定No. 7～9は、比較例としての図1 (a) の測定No. 10～15よりは確実にNO<sub>x</sub>ガス濃度が低下している。また、実施例2のように400℃まで昇温して1時間保持した方(図1 (b) の測定No. 4～6)が、600℃昇温して1時間保持する(測定No. 7～9)より比較的大きな光触媒効果を示すことが分かる。

#### 【0035】

##### (実施例4)

実施例4は、実施例2と同じ条件で酸化チタンを被覆したスポンジ状多孔質構造体を、浄化装置で動作させるために加工し、浄化装置内に収容して測定したものである。まず、スポンジ状多孔質構造体の形状を内径約31mm、外径約41mm、高さ約30mmのリング状のフィルターユニットに加工し、これを積層して約350mmにした。このリング状のフィルターユニットの積層体を、光触媒フィルターとして、両端に流体導入口と流体出口が設けられた内径45mmの亚克力製外套管と、内部に光源が配設され、透光構造に形成された外径30mmの内管(石英管)からなる長さ約450mmの二重管から構成された浄化装置内に収容した。

#### 【0036】



光源として、蛍光灯、ブラックライト（最強波長 365 nm）、殺菌灯（最強波長 254 nm）を用いた。15 ppm～0 ppmのNO<sub>x</sub>ガスを含む空気を 500 ml / 分でこの浄化装置に通過させて、NO<sub>x</sub>ガス濃度を測定した。（表 3）はこの浄化装置による NO<sub>x</sub>ガスの測定値であり、図 2 は（表 3）を図示したもので、本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を含む浄化装置を用いた NO<sub>x</sub>分解に基づく光触媒作用の説明図である。

【0037】

【表 3】

単位 (ppm)

殺菌灯 (254nm)	初期値	0	5.61	8.97	13.6	-
	通過後	0	0	0.10	0.29	-
ブラックライト (365nm)	初期値	0	12.62	-	-	-
	通過後	0	0.02	-	-	-
蛍光灯	初期値	0	5.00	6.63	9.79	14.96
	通過後	0	0	0.04	0.57	3.53

図 2 から、蛍光灯でも 7 ppm 程度の NO<sub>x</sub> ガスなら、1 回の処理でほぼ 0 ppm になり、15 ppm の NO<sub>x</sub> ガスも 1 回の処理で 3.5 ppm まで下がるので、この浄化装置を直列に 2 本連結すれば、0 ppm になることが分かる。ブラックライト（波長 365 nm）では、約 12 ppm の NO<sub>x</sub> ガスも 1 回の処理でほぼ 0 ppm になる。殺菌灯（波長 254 nm）では、9 ppm の NO<sub>x</sub> ガスが 1 回の処理でほぼ 0 ppm になり、約 13 ppm の NO<sub>x</sub> ガスでも 0.3 ppm まで分解できる。このように実施例 4 のスポンジ状多孔質構造体からなる 3 次元微細セル構造光触媒フィルターは、蛍光灯でも、ブラックライト、殺菌灯でも、大きな光触媒効果を示すことが分かる。

【0038】

（比較例 1）

ブリジストン株式会社製のかさ密度 0.55 g / cm<sup>3</sup>、気孔率 83%、約 10 mm × 50 mm × 50 mm の板状の炭化ケイ素セラミックフォーム #06（セル数約 6 個 / 25 mm）、を用いて酸化チタン被覆を行ったものである。（表 1）に示すように、365 nm の紫外線を照射したときの光透過率は 5.06% であり、0.1361 g の酸化チタンが付着した。実施例 1 と比較した場合、光透

過率はほぼ同じで、酸化チタンの付着量が多い。

#### 【0039】

実施例 1～3 と同様に 5 ppm の NO<sub>x</sub> ガスを 500 ml / 分で流し、5 回繰り返して流すと、(表 2) の測定 No. 10 に示すように波長 254 nm の紫外線では、2 回で 4.8 ppm、5 回で 4.07 ppm になり、効果が非常に小さい。測定点 No. 11 に示す波長 365 nm の紫外線の場合は、2 回で 4.81 ppm、5 回で 4.73 ppm となり、ほとんど NO<sub>x</sub> ガス濃度は低減しない。測定 No. 12 の蛍光灯では、5 回で 4.96 ppm で光触媒作用が確認できなかった。これは図 1 (a) においても、明らかに NO<sub>x</sub> ガス濃度は低下していない。これは、逆に、実施例 2 の No. 6 に示したように、本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体が明らかに可視光応答型になっていることを示している。また実施例 1 と比べて、比較例 1 が光透過率はほぼ同じで、酸化チタンの付着量が多いにもかかわらず光触媒作用が劣っているのは、本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体の光触媒作用がいかに優れているかを示している。

#### 【0040】

(比較例 2)

ブリジストン株式会社製のかさ密度 0.57 g / cm<sup>3</sup>、気孔率 82%、約 10 mm × 50 mm × 50 mm の板状の炭化ケイ素セラミックフォーム #13 (セル数約 13 個 / 25 mm) を用いて酸化チタン被覆を行ったものである。(表 1) に示すように、365 nm の紫外線を照射したときの光透過率は 0.17% であった。0.2293 g の酸化チタンが付着した。同じセル数の実施例 1 に比べ、光透過率は低いが、酸化チタンの付着量が多い。

#### 【0041】

5 ppm の NO<sub>x</sub> ガスを 500 ml / 分で流し、5 回繰り返して流すと、(表 2) の測定 No. 13 に示すように波長 254 nm の紫外線では、2 回で 4.56 ppm、5 回で 3.86 ppm になり、効果が非常に小さい。測定点 No. 14 の波長 365 nm の紫外線では、2 回で 4.4 ppm、5 回で 3.68 ppm となり、ほとんど NO<sub>x</sub> ガス濃度は低減しない。蛍光灯では、5 回で 4.84 ppm で光触媒作用が確認できなかった。

## 【0042】

## (比較例3)

比較例3は、実施例1の酸化チタンの皮膜を形成されていないスポンジ状多孔質構造体であって、表2と同様の測定では、波長254nmの紫外線では、2回で4.83ppm、5回で4.66ppmになり、効果は非常に小さいが、酸化チタンが無くてもNO<sub>x</sub>ガスを分解することができた。波長365nmの紫外線では、2回で4.93ppmとなり5回目もほとんど変わらず、NO<sub>x</sub>ガス濃度は低減しなかった。

## 【0043】

## (比較例4)

比較例4は、実施例2の酸化チタンの皮膜を形成されていないスポンジ状多孔質構造体であって、表2と同様の測定では、波長254nmの紫外線では、2回で4.85ppm、5回で4.65ppmになり、効果は非常に小さいが、酸化チタンが無くてもNO<sub>x</sub>ガスを分解することができた。波長365nmの紫外線では、2回で4.95ppmとなり、5回目もほとんど変わらず、NO<sub>x</sub>ガス濃度は低減しなかった。

## 【0044】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明の可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターとその製造方法によれば、光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、可視光応答型3次元微細セル構造光触媒フィルターを容易に製造できる。

## 【0045】

本発明の浄化装置によれば、光触媒へ照射する光の管理が容易で、可視光でも高効率の光触媒作用が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

(a) 本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO<sub>x</sub>分解に基づく光触媒作用の第1説明図

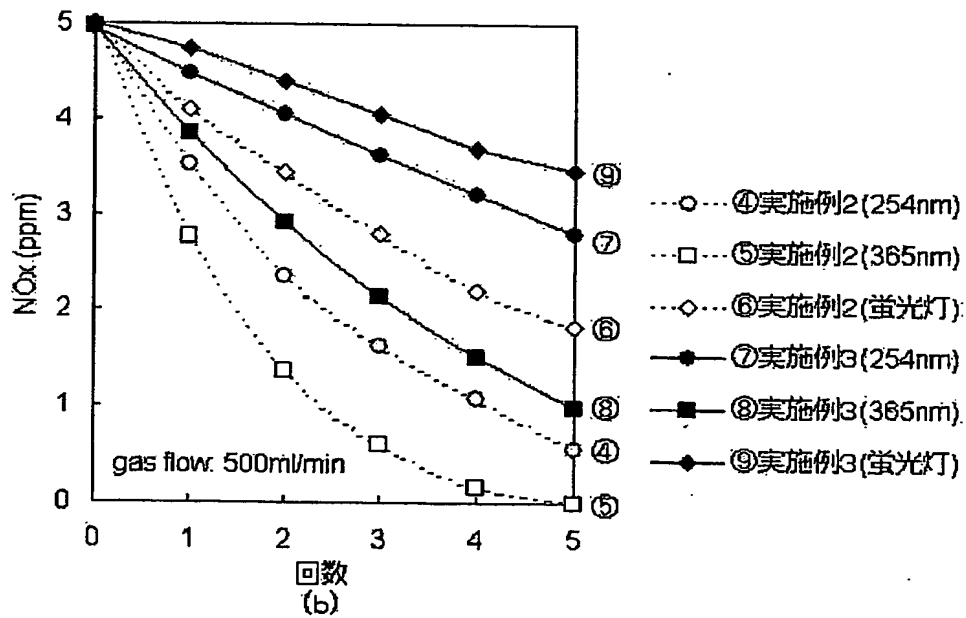
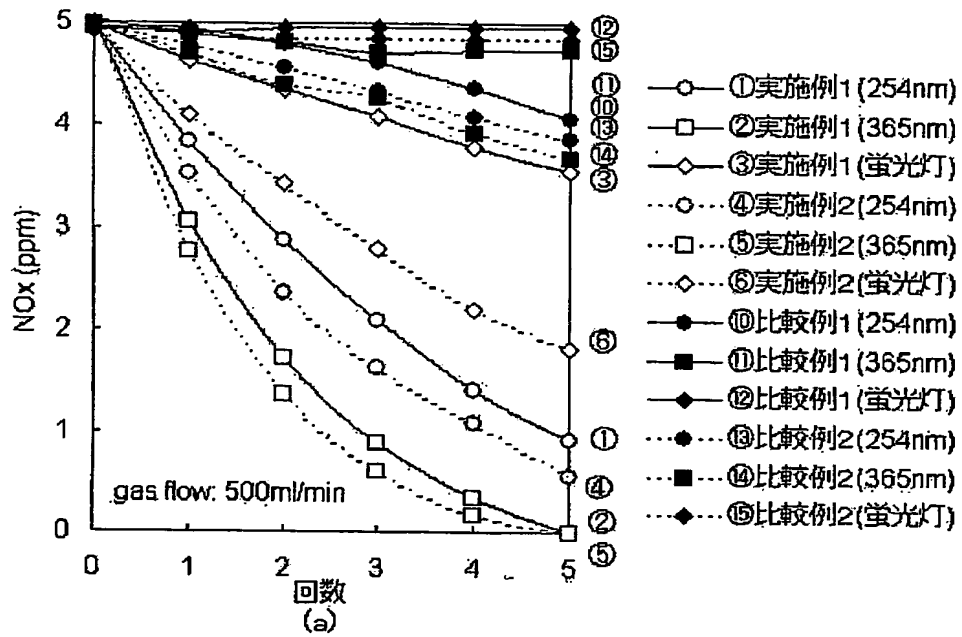
(b) 本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体のNO<sub>x</sub>分解に基づく  
光触媒作用の第2説明図

【図2】

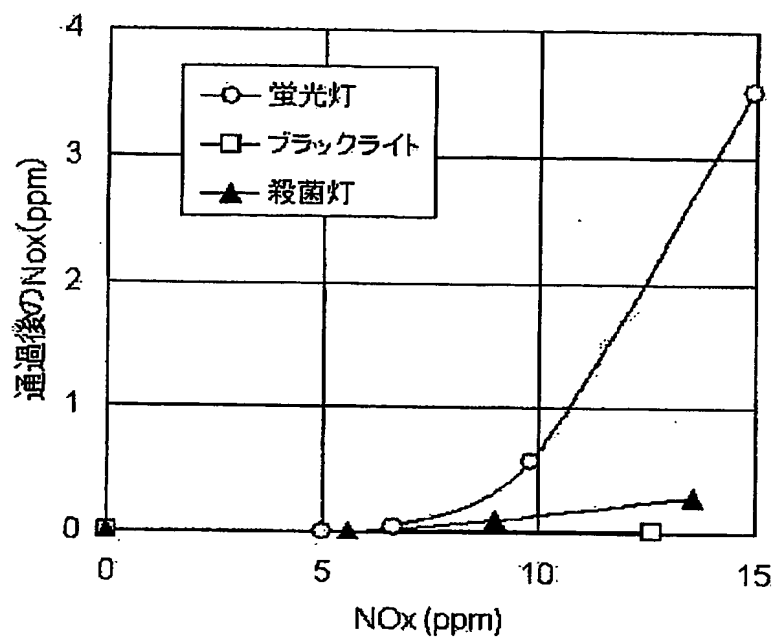
本発明の酸化チタン被覆スポンジ状多孔質構造体を含む浄化装置を用いたNO<sub>x</sub>分解に基づく光触媒作用の説明図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



## 【書類名】

## 要約書

## 【要約】

【課題】 光触媒へ照射する光の管理が容易であり、しかも可視光でも作動し、高効率の光触媒作用が得られ、製造の容易な可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターとその製造方法、及び浄化装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターとその製造方法は、酸化チタン皮膜が形成されたスポンジ状多孔質構造を備え、スポンジ状多孔質構造が、シリコンと炭化ケイ素からなる気孔率 85% 以上でスポンジ状多孔質構造体を、酸化チタンを含有または生成する溶液に浸漬し、乾燥した後、酸化雰囲気下において 100℃～800℃で焼成することにより構成されたことを特徴とする。本発明の浄化装置は、この可視光応答型 3 次元微細セル構造光触媒フィルターを使い、透光域から光を照射したり、リング状にして、流体を流すとともに中央の空隙内部の光源から光を照射する。

## 【選択図】

なし

特願 2003-118073

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所